

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Mai 2004 (27.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/043168 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A23L 1/221,
B01D 11/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012466

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. November 2003 (07.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 52 168.9 9. November 2002 (09.11.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): DEGUSSA AG [DE/DE]; Dr.-Albert-Frank-Strasse
32, 83308 Trostberg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WIESMÜLLER,
Johann [DE/DE]; Bajuwarenstrasse 18, 84518 Garching
(DE). SCHÜTZ, Erwin [DE/DE]; Drosselweg 2, 83308
Trostberg (DE). ZOBEL, Rudolf [DE/DE]; An den
Weiden 4, 97348 Willanzheim (DE).(74) Anwalt: WEICKMANN & WEICKMANN; Postfach
860 820, 81635 München (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.(54) Title: METHOD FOR THE SELECTIVE SEPARATION OF VOLATILE FLAVORINGS FROM MONOPHASE, (SEMI)LIQ-
UID STARTING MATERIALS HAVING A FAT CONTENT AND/OR OIL CONTENT OF = 20 PERCENT BY WEIGHT(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR SELEKTIVEN ABTRENNUNG VON FLÜCHTIGEN AROMASTOFFEN AUS EIN-
PHASIGEN, (HALB-)FLÜSSIGEN AUSGANGSMATERIALIEN MIT EINEM FETT- UND/ODER ÖL-GEHALT ≤ 20 GEW.-%(57) Abstract: Disclosed is a method for the selective separation of volatile flavorings from monophasic, (semi)liquid starting mate-
rials having a fat content and/or oil content of = 20 percent by weight, said method being preferably carried out at temperatures of =
70 °C and at pressures of < 50 MPa, especially by using compressed ethane, propane, butane, or any mixtures thereof. The starting
materials can be pastes and purees having a fluid content of = 10 percent by weight and water-containing and/or alcohol-containing
liquids, especially juices and waters obtained during the production of juice, as well as alcoholic beverages and hard liquors. The
inventive method makes it possible to obtain particularly separated natural, nature-identical, and/or artificial flavorings of high sen-
sory qualities while undesired flavorings can be removed from the starting materials, i.e. said starting materials can be deodorized.(57) Zusammenfassung: Das vorliegende Verfahren zur selektiven Abtrennung von flüchtigen Aromastoffen aus einphasigen,
(halb-)flüssigen Ausgangsmaterialien mit einem Fett- und/oder Öl-Gehalt :9 20 Gew.-% wird vorzugsweise bei Temperaturen
von :9 70 °C und Drücken von < 50 MPa insbesondere unter Einsatz von verdichtetem Ethan, Propan, Butan oder beliebigen
Mischungen daraus durchgeführt. Dabei kommen als Ausgangsmaterialien Pasten und Pürees mit einem Flüssigkeitsgehalt ≥
10 Gew.-% sowie wasser- und/oder alkoholhaltige Flüssigkeiten, wie insbesondere Säfte und bei der Safterstellung anfallende
Wässer aber auch alkoholhaltige Getränke und Spirituosen, in Frage. Die auf diese Weise insbesondere abgetrennten natürlichen,
naturidentischen und/oder synthetischen Aromastoffe werden in sensorisch hochstehenden Qualitäten erhalten. Zum anderen ist es
mit diesem Verfahren auch möglich, Ausgangsmaterialien von ungewünschten Aromastoffen zu befreien, also zu desodorieren.

- 1 -

10/533770
JC17 Rec'd PCT/PTO 04 MAY 2005

**Verfahren zur selektiven Abtrennung von flüchtigen Aromastoffen aus
einphasigen, (halb-)flüssigen Ausgangsmaterialien mit einem
Fett- und/oder Öl-Gehalt ≤ 20 Gew.-%**

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist Verfahren zur selektiven
Abtrennung von flüchtigen Aromastoffen aus einphasigen, (halb-)flüssigen
5 Ausgangsmaterialien mit einem Fett- und/oder Öl-Gehalt ≤ 20 Gew.-%.

Die moderne Lebensmitteltechnologie bedient sich vielfältiger Verfahren zur
Bearbeitung von Lebensmittelmitteln, um dem Verbraucher zeitgemäße und
den geänderten Ernährungsgewohnheiten entsprechende Produkte anbieten
10 zu können. Bei einigen Verfahrensschritten wird das ursprüngliche Aroma
der Ausgangsstoffe aber technologisch verändert und auch oftmals negativ
beeinflusst, weil insbesondere wertgebende Aromastoffe entfernt werden. Da
jedoch gerade die Sensorik der Produkte ein entscheidendes
Qualitätskriterium darstellt, ist die Lebensmitteltechnologie bestrebt, diese
15 verfahrenstechnisch bedingte Beeinträchtigung der Produkte durch den
gezielten Zusatz von Aromastoffen auszugleichen. Durch das zunehmende
kritische Verbraucherdenken wird hierfür vor allem natürlichen Aromastoffen,
die aus natürlichen Quellen gewonnen werden, der Vorzug vor
naturidentischen oder gar künstlichen Aromastoffen gegeben.

20

Aus technologischer Sicht erweist sich die Gewinnung von Aromen aus
Naturstoffen allerdings oftmals sehr problematisch, weil zum einen der
eigentliche typische Sinneseindruck durch das Zusammenwirken einer
Vielzahl von Einzelverbindungen bestimmt wird, zum anderen aber viele
25 Aromakomponenten Verbindungen sind, die prozesstechnisch bedingt und
insbesondere durch eine thermische Belastung zerstört oder aufgrund ihrer
hohen Flüchtigkeit ungewollt entfernt werden.

Diese Problematik ist insbesondere bei der Gewinnung von Aromen aus fett- oder ölhaltigen Naturstoffen sehr ausgeprägt. Zusätzlich wird bei einem Teil dieser Rohstoffe angestrebt, Aromafractionen zu gewinnen, die möglichst wenig Fett- und/oder Öl-Anteile enthalten, wie es insbesondere für die Herstellung von zum Teil wasserlöslichen Instantzubereitungen, wie z.B. Instantkaffee oder Produkten mit einem reduzierten Fett-/Öl-Gehalt, sogenannten Light-Produkten, unabdingbare Voraussetzung ist.

Zur Gewinnung von Aromen aus fett- und ölhaltigen Naturstoffen sind bereits zahlreiche Verfahren bekannt. Neben den klassischen destillativen Verfahren, wie z.B. die fraktionierte Destillation oder die Wasserdampfdestillation, werden auch viele konventionelle Lösemittelverfahren angewandt.

In jüngster Zeit wurden auch zahlreiche Verfahren beschrieben, bei denen die Extraktion der Aromastoffe mit verdichteten Gasen insbesondere mit überkritischem Kohlendioxid durchgeführt wird. Beispielhaft sei an dieser Stelle auf die europäische Patentschrift EP 0 065 106 verwiesen, in der ein Verfahren zur Herstellung von konzentrierten Geruchs- und Geschmacksstoffextrakten durch Extraktion mit Kohlendioxid bei überkritischem Druck und unterkritischer Temperatur beschrieben wird. Diese Verfahren sind gegenwärtig insbesondere aufgrund ihrer schonenden Prozessbedingungen und der hohen Selektivität des Solvens von großem Interesse, da mit ihrer Hilfe qualitativ sehr hochwertige Aromen hergestellt werden können.

Bei diesem Verfahren können zur Abtrennung einer Fett-/Öl-Fraktion von einer Aromafraktion verschiedene Verfahrenswege beschritten werden. Zum einen bietet sich die fraktionierte Extraktion an, bei der die unterschiedlichen Inhaltsstoffe sequentiell durch unterschiedliche Verfahrensparameter, wie Druck, Temperatur oder Schleppmitteleinspeisung, aus dem Naturstoff extrahiert und getrennt gesammelt werden. Andererseits kommt die

fraktionierte Abscheidung in Frage, bei der die verschiedenen Inhaltsstoffe zwar zunächst gemeinsam extrahiert, dann aber unter verschiedenen Bedingungen aus dem Gas abgeschieden werden.

- 5 Wie die Erfahrung zeigt, sind beide Verfahrensweisen doch oftmals mit Nachteilen behaftet: So gelingt es bei der fraktionierten Extraktion mit verdichtetem Kohlendioxid oftmals nicht, effektiv die Fette bzw. Öle von den Aromastoffen getrennt zu extrahieren, da beide Substanzklassen unter gleichen Bedingungen eine ähnliche Löslichkeit im Kohlendioxid zeigen.
- 10 Auch bei der fraktionierten Abscheidung gilt, dass eine wirksame Abtrennung der Aromastoffe von Fett und Öl oft nur schlecht durchgeführt werden kann, weil sich die Löslichkeitsverhalten der beiden Substanzklassen im verdichtetem Kohlendioxid zu wenig unterscheiden. Zwar sind durch zusätzliche verfahrenstechnische Maßnahmen, wie z.B. das Vorlegen von
- 15 Hilfsstoffen im Extraktabscheider, Verbesserungen zu erzielen, aber man erreicht oftmals keine befriedigende Anreicherung der Aromabestandteile, da diese immer noch im beträchtlichen Maße in einer lipophilen Matrix vorliegen. Eine Herstellung von Aromen mit einem niedrigen Fett- und/oder Öl-Gehalt, die insbesondere für die Aromatisierung von Instantgetränken oder Light-
- 20 Produkten geeignet sind, ist deshalb mit derart gewonnenen Aromafraktionen oftmals nur sehr unzureichend möglich.

Man hat deshalb auch versucht, zur Gewinnung natürlicher Aromastoffe der reinen CO₂-Extraktion eine Extraktion mit flüssigem Propan und/oder Butan

25 voranzustellen, um so die vor allem sensorisch sehr kritischen Öl- und Fettkomponenten selektiv abzutrennen und erst nachfolgend die eigentliche Aromaextraktion durchzuführen (DE-OS 44 40 644).

Bei diesem Verfahren, das in der ersten Stufe bei Temperaturen ≤ 70 °C und

30 bei Drücken ≤ 50 Mpa durchgeführt wird, hat es sich aber bei der großtechnischen Realisierung herausgestellt, dass es ausschließlich mit Feststoffen und zudem nur bei Naturstoffen durchgeführt werden kann, die

- 4 -

natürliche Aromastoffe in großer Konzentration enthalten. Die erfolgreiche Aromaextraktion flüssiger und halbflüssiger (viskoser) Ausgangsstoffe und solcher mit geringem Aromastoff-Gehalt ist mit diesem zweistufigen Verfahren jedoch nicht möglich.

5

Aus diesen Nachteilen des bekannten Standes der Technik hat sich für die vorliegende Erfindung deshalb die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur selektiven Abtrennung von flüchtigen Aromastoffen aus einphasigen, (halb-)flüssigen Ausgangsmaterialien mit einem Fett- und/oder Öl-Gehalt ≤ 20 Gew.-% bereitzustellen, das es ermöglicht, vor allem die leichtflüchtigen Aromastoffe aus dem Ausgangsmaterial in der Weise abzutrennen, dass vorrangig Aromastoffe in hochkonzentrierter und sensorisch hoher Qualität erhalten werden, auf der anderen Seite aber auch die Ausgangsmaterialien von flüchtigen Stoffen mit negativen Aromanoten zu entfernen, wobei das anzuwendende Verfahren insgesamt technisch einfach zu realisieren sein sollte und eine nachgeschaltete weitere Aufreinigung der abgetrennten Aromastoffe bzw. der entaromatisierten Ausgangsmaterialien entbehrlich wurde.

15

Gelöst wurde diese Aufgabe mit einem Verfahren zur selektiven Abtrennung von flüchtigen Aromastoffen aus einphasigen, (halb-)flüssigen Ausgangsmaterialien mit einem Fett- und/oder Öl-Gehalt ≤ 20 Gew.-%, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es mithilfe verdichteter C_2 - bis C_4 -Kohlenwasserstoffe durchgeführt wird.

25

Vollkommen überraschend hat sich bei der Umsetzung des erfindungsgemäßen Verfahrens im großtechnischen Maßstab herausgestellt, dass trotz der bekannt selektiven Eigenschaften von Kohlenwasserstoffen gegenüber Fett- und/oder Öl-Bestandteilen die flüchtigen Aromastoffe selektiv aus dem (halb-)flüssigen Ausgangsmaterial erhalten werden und zudem die abgetrennten Aromastoffe in Qualitäten erhalten werden, die dem sogenannten WONF-Standard ("without other natural flavour") nahe kommen

30

- 5 -

- oder diesem sogar entsprechen. Mögliche öl- und/oder fettähnliche, aromafremde Komponenten werden bei diesem Abtrennungsverfahren vollkommen diskriminiert und bleiben selektiv im Ausgangsmaterial zurück. Andererseits war es überraschend, dass mit diesem einfachen Verfahren
- 5 auch (halb-)flüssige, also höher- und hochviskose Ausgangsmaterialien von Aromanoten befreit werden können, die einen negativen sensorischen Eindruck hinterlassen, wodurch das Ausgangsmaterial qualitativ aufgewertet werden kann.
- 10 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es somit sowohl möglich, aus einem flüssigen oder halbflüssigen Ausgangsmaterial gewünschte Aromastoffe zu gewinnen als auch aus einem flüssigen oder halbflüssigen Ausgangsmaterial unerwünschte Aromastoffe abzutrennen.
- 15 Hinzu kommt, dass es mit diesem Verfahren auch möglich ist, flüchtige Aromastoffe aus alkoholhaltigen Flüssigkeiten selektiv abzutrennen, was insbesondere mit Wein und weinhaltigen Getränken sehr gut möglich ist, was vor allem deshalb nicht zu erwarten war, da Alkohole als lipophile
- 20 Komponente von Kohlenwasserstoffen normalerweise sehr gut gelöst werden und somit eigentlich mit den Aromafractionen abgetrennt werden müssten. Auch dies geschieht mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wider Erwarten aber nicht: Die Alkoholkomponente verbleibt zu über 95 % im extrahierten Material, die gewonnenen Aromastoffe sind nach deren
- 25 Abscheidung nahezu alkoholfrei. Die Gesamtheit der Vorteile konnte aus den bislang bekannten Erfahrungen aus dem Stand der Technik nicht erwartet werden.
- Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren mithilfe verdichteter gasförmiger oder/und superkritischer C₂-C₄-Kohlenwasserstoffe durchgeführt.
- 30 Die verdichteten C₂-C₄-Kohlenwasserstoffe besitzen eine Dichte, die größer als ihre jeweilige Dichte bei Normalbedingungen (T = 0°C, p = 101325 Pa), insbesondere mindestens 1 % größer, mehr bevorzugt mindesten 5 %

größer, noch mehr bevorzugt mindestens 10 % größer und am meisten bevorzugt mindestens 50 % größer ist.

5 Als besonders vorteilhaft kann das Verfahren gemäß vorliegender Erfindung bei Temperaturen von $\leq 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, insbesondere $\leq 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $\geq 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, insbesondere $\geq 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Drücken von $< 40\text{ Mpa}$, insbesondere $< 30\text{ Mpa}$ und $> 0,2\text{ MPa}$ durchgeführt werden, wobei es sich besonders günstig gezeigt hat, wenn die Temperatur auf 20 bis 35 $^{\circ}\text{C}$ und der Druck auf 0,5 bis 10 MPa eingestellt werden.

10 Als besonders geeignete Kohlenwasserstoffe haben sich verdichtetes Ethan, Propan, z.B. n-Propan, iso-Propan, Butan, z.B. n-Butan, iso-Butan, tert-Butan, oder beliebige Mischungen daraus erwiesen, wobei die vorliegende Erfindung auch den Einsatz von Schleppmitteln wie Dimethylether oder
15 Alkoholen vorsieht, die dann vorzugsweise in Anteilen von 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% den Kohlenwasserstoffen zugesetzt werden. Insgesamt ist eine kontinuierliche Verfahrensdurchführung zu bevorzugen.

20 Aus der Reihe der in Frage kommenden Ausgangsmaterialien haben sich solche mit einem Flüssigkeitsgehalt $\geq 10\text{ Gew.-%}$, bevorzugt $\geq 20\text{ Gew.-%}$ und insbesondere $\geq 30\text{ Gew.-%}$ und insbesondere Pasten, Pürees, Schlämmen, Press- und Filtrerrückstände sowie wasser- und/oder alkoholhaltige Flüssigkeiten als besonders geeignet gezeigt, wobei (Obst-
25 und Gemüse-)Säfte und bei der Frucht- und Gemüseverarbeitung anfallende Wässer, wie Lutter- und Brüdenwässer, alkoholhaltige Getränke und Spirituosen, wie Wein, Rum und Whiskey sowie Edelbrände als besonders bevorzugt anzusehen sind.

30 Flüssige bzw. halbflüssige Ausgangsmaterialien gemäß der vorliegenden Erfindung haben vorzugsweise eine dynamische Viskosität von mindestens 0,01, insbesondere mindestens 0,1 und mehr bevorzugt mindestens 0,5 und

- 7 -

bis zu 100000, insbesondere bis zu 10000 und mehr bevorzugt bis zu 1000 mPa·s bei 18 °C.

5 Einphasig, (halb-) flüssig bedeutet, dass die Ausgangsmaterialien nur eine einzige flüssige Phase aufweisen, in der gegebenenfalls Feststoffe dispergiert oder enthalten sein können

10 Hinsichtlich der abzutrennenden flüchtigen Aromastoffe umfasst die vorliegende Erfindung insbesondere natürliche, naturidentische und/oder synthetische Aromastoffe. Als besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang Aromastoffe anzusehen, die in flüssiger oder pastöser Form oder als Pulver erhalten werden.

15 Die flüchtigen Aromastoffe, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren abgetrennt werden können, weisen insbesondere eine Flüchtigkeit auf, die größer als die von Wasser ist, bevorzugt größer als die von Ethanol. Der Dampfdruck der flüchtigen Aromastoffe bei 20 °C ist vorzugsweise ≥ 25 mbar, insbesondere ≥ 100 mbar, mehr bevorzugt ≥ 200 mbar, vorzugsweise ≥ 300 mbar und noch mehr bevorzugt ≥ 400 mbar.

20 Die vorliegende Erfindung berücksichtigt auch eine spezielle Verfahrensvariante, bei der die abgetrennten flüchtigen Aromastoffe abschließend gelöst werden, was vorzugsweise in Alkohol geschieht.

25 Wie bereits erwähnt, ist es mit dem Verfahren gemäß Erfindung nicht nur möglich, flüchtige Aromastoffe selektiv als werthaltiges Produkt abzutrennen, sondern auch flüchtige Aromastoffe mit negativer Aromanote aus den Ausgangsmaterialien gezielt zu entfernen. Aus diesem Grund sieht die vorliegende Erfindung auch vor, dass das Ausgangsmaterial in
30 entaromatisiertem und/oder in desodoriertem Zustand und damit qualitativ aufgewertet erhalten wird. Letzteres ist insbesondere mit entsprechend geeigneten halbflüssigen Schmelzen gut durchführbar, deren Anteil an

Fett-/Öl-haltigen Bestandteilen auf ≤ 20 Gew.-% eingestellt worden ist.

5 Bezüglich der Fahrweise berücksichtigt die vorliegende Erfindung, dass das beanspruchte Verfahren in einer Trennkolonne, vorzugsweise nach dem Gegenstromprinzip, durchgeführt wird oder aber in einem anderen Druckbehälter.

10 Zur Abtrennung der flüchtigen Aromastoffe kann gemäß einer weiteren bevorzugten Verfahrensvariante die Trennkolonne mit einem Abscheider gekoppelt sein und die extrahierten Aromastoffe können vorzugsweise durch Druckabsenkung und/oder Temperaturerhöhung abgetrennt werden.

15 Schließlich sieht die vorliegende Erfindung auch vor, dass die zur Abtrennung der flüchtigen Aromastoffe eingesetzten Kohlenwasserstoffe im Kreislauf geführt werden.

20 Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Methode vorliegt, um selektiv flüchtige Aromastoffe aus halbflüssigen oder flüssigen Ausgangsmaterialien abzutrennen, wobei die möglicherweise im Ausgangsmaterial enthaltenen öl- und/oder fettartigen Komponenten von den eingesetzten verdichteten Kohlenwasserstoffen nicht mitabgetrennt werden, sondern im Ausgangsmaterial verbleiben. Auf diese Weise werden zum einen Aromastoffe in konzentrierter und qualitativ sehr hoch stehender Form erhalten, auf der anderen Seite ist es aber auch

25 möglich, die Ausgangsmaterialien von als negativ empfundenen Aromastoffen zu befreien. In jedem Fall erhält man hochwertige Produkte, die insbesondere in der Lebensmittel-, Pharma- und Kosmetikindustrie eingesetzt werden können.

30 Interessant sind vor allem die sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ergebenden Möglichkeiten:

So können nun bspw. typische flüchtige Aromastoffe aus alkoholhaltigen Getränken wie Wein oder Bier zunächst abgetrennt werden, die verbliebene Flüssigkeit dann durch übliche Verfahren vom Alkohol befreit und schließlich der entalkoholisierten Flüssigkeit die typischen Aromastoffe wieder zugesetzt werden.

Möglich ist aber auch die Zubereitung von alkoholfreien Instant-Produkten, indem aus Wein oder Sekt die Aromastoffe abgetrennt und diese dann mit Aromastoffen, die bspw. aus Orangensaft erhalten wurden gemeinsam mit einem Brausepulver vermischt werden. Auf diese Weise ist ein schnelllösliches und alkoholfreies Erfrischungsgetränk mit dem typischen Sekt-/Orangenaroma zugänglich.

Schließlich können selektiv Mischaromen aus Reinigungs- und Spülwässern gewonnen werden, die bei der Reinigung von Reifungs- und Lagerfässern, von Getränkeleitungen und -abfüllanlagen sowie beim Waschen und Dämpfen von Obst und Gemüse anfallen.

Das vorliegende Verfahren zur selektiven Abtrennung von flüchtigen Aromastoffen aus einphasigen, (halb-)flüssigen Ausgangsmaterialien mit einem Fett- und/oder Öl-Gehalt ≤ 20 Gew.-% wird vorzugsweise bei Temperaturen von ≤ 70 °C und Drücken von < 50 MPa insbesondere unter Einsatz von verdichtetem Ethan, Propan, Butan oder beliebigen Mischungen daraus durchgeführt. Dabei kommen als Ausgangsmaterialien Pasten und Pürees mit einem Flüssigkeitsgehalt ≥ 10 Gew.-% sowie wasser- und/oder alkoholhaltige Flüssigkeiten, wie insbesondere Säfte und bei der Safterstellung anfallende Wässer aber auch alkoholhaltige Getränke und Spirituosen, in Frage. Die auf diese Weise insbesondere abgetrennten natürlichen, naturidentischen und/oder synthetischen Aromastoffe werden in sensorisch hochstehenden Qualitäten erhalten. Zum anderen ist es mit diesem Verfahren auch möglich, Ausgangsmaterialien von ungewünschten Aromastoffen zu befreien, also zu desodorieren.

Die nachfolgenden Beispiele belegen die beschriebenen Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens zur selektiven Abtrennung von flüchtigen Aromastoffen.

5

Beispiele

- 10 1. Abtrennung eines Aromas von schwarzen Johannisbeeren aus dem Lutterwasser von schwarzer Johannisbeere

15 10 kg Lutterwasser aus der Konzentratherstellung von schwarzem Johannisbeersaft wurden bei 30 bar und 30 °C mit insgesamt 10 kg flüssigem Propan in der Kolonne im Gegenstrom extrahiert. Der Extrakt wurde nach Druckabsenkung bei 8 bar und 46 °C abgeschieden, wodurch 100 mg eines öligen, braunen Extraktes erhalten wurden. Dieser Extrakt wurde in 100 g absolutem Ethanol gelöst. Die Sensorik des gelösten Extrakts ergab einen fruchttypischen Geruch, der dem Aroma des schwarzen Johannisbeersafts identisch ist:

20

Ergebnis der Aromabeurteilung

Ausgangsmaterial: Lutterwasser (typischer Geruch)

Lutterwasser entaromatisiert: milchsauer, nicht identifizierbar und nicht definierbar

25

Extrakt 1000-fach verdünnt: Anfangs undefinierbar, Richtung schwerholzig-grün, nach 2 bis 3 Minuten signifikantes, säuerliches Aroma, nach längerer Zeit fruchtig leicht, Geruch fruchttypisch, Aroma mit Saft identisch

30

2. Abtrennung eines Erdbeeraromas aus Erdbeersaft

5 5 kg Erdbeersaft mit dumpfer Kochnote und schwerer Süße (schlechte Qualität) wurden bei 35 bar und 30 °C mit insgesamt 3,5 kg flüssigem Propan in der Kolonne im Gegenstrom extrahiert. Der Extrakt wurde nach Druckabsenkung bei 6 bar und 48 °C abgeschieden, wodurch 170 mg eines farblosen, klaren und öligen Extrakt erhalten wurden. Dieser Extrakt wurde in 10 g absolutem Ethanol aufgenommen. Die sensorische
10 Beurteilung ergab ein typisches Erdbeeraroma ohne schwere Süße und ohne Kochgeschmack. Das Aroma ist sehr lang anhaltend, intensiver und reiner als der Erdbeersaft

Ergebnis der Aromabeurteilung:

15 Ausgangsmaterial: überlagerter Saft: dumpf, Kochnote, schwer süßlich
Saft entaromatisiert: milchsauer, mit leichtem Erdbeergeruch
Extrakt 50-fach verdünnt: anfänglich undefinierbar, dann süßlich fruchtig, leicht holzig (grün), nach 3 bis 4 Minuten mehr und mehr fruchtypisch ohne Kochgeschmack, nach 5 bis 6 Minuten typisch Erdbeere ohne
20 schwere Süße, Aroma sehr lang anhaltend; Aroma besser als der Erdbeersaft

3. Abtrennung eines Weinaromas aus Rotwein

25

8 kg Rotwein wurden bei 30 bar und 25 °C mit 5 kg flüssigem Propan in der Kolonne im Gegenstrom extrahiert. Der Extrakt wurde nach Druckabsenkung bei 10 bar und 48 °C abgeschieden, wodurch man 3,8 g eines dünnflüssigen, blassgrünen Öls erhielt. Dieser Extrakt wurde in 100
30 g absolutem Ethanol gelöst. Die Sensorik des gelösten Extrakts war sehr intensiv und reintonig. Die Zuordnung des Aromas ist eindeutig.

- 12 -

Ergebnis der Aromabeurteilung:

Ausgangsmaterial: Rotwein aus Spanien (Navarra)

Extrakt 25-fach verdünnt: sehr intensiv und reintonig identifiziert,

Flaschenabfüllung (typischer Geruch nach Abfüllanlage)

Ansprüche

1. Verfahren zur selektiven Abtrennung von flüchtigen Aromastoffen aus
5 einphasigen, (halb-)flüssigen Ausgangsmaterialien mit einem Fett-
und/oder Öl-Gehalt ≤ 20 Gew.-%, dadurch gekennzeichnet, dass es mit
Hilfe verdichteter C₂-C₄-Kohlenwasserstoffe durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es bei
10 Temperaturen von ≤ 70 °C und Drücken von < 50 MPa durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die
Temperatur auf 20 bis 35 °C und der Druck auf 0,5 bis 10 MPa eingestellt
werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,
dass verdichtetes Ethan, Propan, Butan oder Mischungen daraus
eingesetzt werden.
- 20 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
dass dem verdichteten Kohlenwasserstoff Schleppmittel wie
Dimethylether oder Alkohole, vorzugsweise in Anteilen von 0,5 bis 50
Gew.-%, zugesetzt werden.
- 25 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
dass es kontinuierlich durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,
dass Ausgangsmaterialien mit einem Flüssigkeits-Gehalt ≥ 10 Gew.-%
30 und insbesondere Pasten, Pürees, Schlämmen, Press- und
Filterrückstände sowie wasser- und/oder alkoholhaltige Flüssigkeiten
verwendet werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass Säfte und bei der Frucht- und Gemüseverarbeitung anfallende Wässer, wie Lutter- und Brüdenwässer, alkoholhaltige Getränke und Spirituosen, wie Wein, Bier und Sekt sowie Edelbrände eingesetzt werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass natürliche, naturidentische und/oder synthetische Aromastoffe erhalten werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Aromastoffe in flüssiger oder pastöser Form oder als Pulver erhalten werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Aromastoffe abschließend gelöst werden, vorzugsweise in Alkohol.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Ausgangsmaterial in entaromatisiertem und/oder desodoriertem Zustand erhalten wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es in einer Trennkolonne, vorzugsweise nach dem Gegenstromprinzip, oder in einem anderen Druckbehälter durchgeführt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennkolonne mit einem Abscheider gekoppelt ist und die extrahierten Aromastoffe vorzugsweise durch Druckabsenkung und/oder Temperaturerhöhung abgetrennt werden.

- 15 -

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenwasserstoffe im Kreislauf geführt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/12466

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A23L1/221 B01D11/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A23L B01D C12G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, FSTA.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X D1	FR 2 505 868 A (RHONE POULENC SA) 19 November 1982 (1982-11-19)	1-4,6-15
Y	page 2, line 31 -page 7, line 07 page 7, line 31 -page 10, line 07 examples 1,2 claims 1,3,4,6	5
Y D2	US 4 749 522 A (KAMAREI AHMAD R) 7 June 1988 (1988-06-07)	5
A	column 6, line 57 -column 9, line 11 claims 1,33,36,38,39,40,51-57	1-4,6-15
X D3	PT 101 590 B (INST DE BIOLOG EX E TECNOLOGIC ;JOSE MARIA DA FONSECA SUCESSOR (PT) 30 April 1996 (1996-04-30) the whole document	1,2,4, 7-13
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 March 2004

Date of mailing of the international search report

12/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Krajewski, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/12466

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X D4	US 5 855 786 A (SCHNEIDER MICHAËL ET AL) 5 January 1999 (1999-01-05) column 1, line 7 - line 13 column 2, line 31 - line 51 claims 1,5-7; figure 1	1,4-10, 12-15
X D5	DATABASE WPI Section Ch, Week 198625 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D13, AN 1986-157844 XP002271321 & JP 61 088853 A (SUNTORY LTD), 7 May 1986 (1986-05-07) abstract	1,4,6,7, 9,10, 12-15
X D6	EP 0 041 723 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH) 16 December 1981 (1981-12-16) page 2 -page 5 examples 3-5,7 claims 1-4,8	1,2,4,6, 7,9,10, 12,13,15
X D7	DATABASE WPI Section Ch, Week 199522 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D13, AN 1995-166484 XP002271322 & JP 07 088303 A (LION CORP), 4 April 1995 (1995-04-04) abstract	1,4,6,7, 9,12,13
X D8	EP 0 639 551 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 22 February 1995 (1995-02-22) the whole document	1,2,4,6, 7,9,10, 12-15
X D9	WO 01 28650 A (LAVIPHARM S A LAB ;PERRUT MICHEL (FR); LAIMAY FRANCOIS (FR); DESCH) 26 April 2001 (2001-04-26) page 2, line 34 -page 3, line 7 page 1, line 16 -page 2, line 1 page 5, line 29 -page 6, line 31 examples 1,2 examples 1,2,7,8,10-13	1,2,4,6, 7,13,15
X D10	DATABASE WPI Section Ch, Week 199234 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D16, AN 1992-281403 XP002271323 & JP 04 193304 A (KISO KASEI SANGYO KK), 13 July 1992 (1992-07-13) abstract	1,4, 6-10, 12-15

-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/12466

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A DI	US 4 560 513 A (COENEN HUBERT ET AL) 24 December 1985 (1985-12-24) column 2, line 1 - line 57 column 3, line 33 -column 4, line 61 example 1	1-15
A DI 2	EP 0 786 513 A (SHIMADZU CORP) 30 July 1997 (1997-07-30) the whole document	1-15
A DI 3	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 05, 31 May 1999 (1999-05-31) & JP 11 033087 A (SHIMADZU CORP), 9 February 1999 (1999-02-09) abstract	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/12466

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2505868	A	19-11-1982	FR 2505868 A1	19-11-1982
US 4749522	A	07-06-1988	AU 602326 B2	11-10-1990
			AU 6774187 A	19-05-1987
			CA 1270623 A1	26-06-1990
			DK 333887 A	29-06-1987
			EP 0243494 A1	04-11-1987
			ES 2002056 A6	01-07-1988
			FI 872868 A	29-06-1987
			HU 44281 A2	29-02-1988
			IL 80461 A	10-06-1990
			JP 63501851 T	28-07-1988
			NO 872687 A	26-06-1987
			NZ 218111 A	28-07-1988
			WO 8702697 A1	07-05-1987
			ZA 8608321 A	24-06-1987
PT 101590	B	30-04-1996	PT 101590 A , B	30-04-1996
US 5855786	A	05-01-1999	DE 59503012 D1	03-09-1998
			WO 9611043 A1	18-04-1996
			EP 0785814 A1	30-07-1997
JP 61088853	A	07-05-1986	JP 6006028 B	26-01-1994
EP 0041723	A	16-12-1981	DE 3021653 A1	17-12-1981
			AT 15692 T	15-10-1985
			CA 1179546 A1	18-12-1984
			DE 3172314 D1	24-10-1985
			DK 252081 A , B,	11-12-1981
			EP 0041723 A2	16-12-1981
			JP 1511608 C	09-08-1989
			JP 57026585 A	12-02-1982
			JP 63061918 B	30-11-1988
JP 7088303	A	04-04-1995	NONE	
EP 0639551	A	22-02-1995	DE 4328008 A1	23-02-1995
			CA 2130377 A1	21-02-1995
			EP 0639551 A1	22-02-1995
WO 0128650	A	26-04-2001	FR 2799984 A1	27-04-2001
			AT 247510 T	15-09-2003
			AU 1031801 A	30-04-2001
			BR 0014625 A	04-06-2002
			CA 2388175 A1	26-04-2001
			CN 1390151 T	08-01-2003
			DE 60004693 D1	25-09-2003
			EP 1222009 A1	17-07-2002
			WO 0128650 A1	26-04-2001
			JP 2003512481 T	02-04-2003
JP 4193304	A	13-07-1992	JP 1902049 C	08-02-1995
			JP 6051085 B	06-07-1994
US 4560513	A	24-12-1985	DE 3229041 A1	09-02-1984
			AT 17915 T	15-02-1986
			CA 1211123 A1	09-09-1986

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/12466

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4560513	A	EP 0100485 A2	15-02-1984
		JP 59045834 A	14-03-1984
EP 0786513	A 30-07-1997	JP 3042830 B2	22-05-2000
		JP 9206044 A	12-08-1997
		CN 1156007 A ,B	06-08-1997
		DE 69603695 D1	16-09-1999
		DE 69603695 T2	23-12-1999
		EP 0786513 A2	30-07-1997
		KR 179317 B1	01-02-1999
		US 5704276 A	06-01-1998
		US 5869123 A	09-02-1999
JP 11033087	A 09-02-1999	NONE	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 855 786 A (SCHNEIDER MICHAEL ET AL) 5. Januar 1999 (1999-01-05) Spalte 1, Zeile 7 - Zeile 13 Spalte 2, Zeile 31 - Zeile 51 Ansprüche 1,5-7; Abbildung 1 ---	1,4-10, 12-15
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198625 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D13, AN 1986-157844 XP002271321 & JP 61 088853 A (SUNTORY LTD), 7. Mai 1986 (1986-05-07) Zusammenfassung ---	1,4,6,7, 9,10, 12-15
X	EP 0 041 723 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH) 16. Dezember 1981 (1981-12-16) Seite 2 -Seite 5 Beispiele 3-5,7 Ansprüche 1-4,8 ---	1,2,4,6, 7,9,10, 12,13,15
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199522 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D13, AN 1995-166484 XP002271322 & JP 07 088303 A (LION CORP), 4. April 1995 (1995-04-04) Zusammenfassung ---	1,4,6,7, 9,12,13
X	EP 0 639 551 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 22. Februar 1995 (1995-02-22) das ganze Dokument ---	1,2,4,6, 7,9,10, 12-15
X	WO 01 28650 A (LAVIPHARM S A LAB ;PERRUT MICHEL (FR); LAIMAY FRANCOIS (FR); DESCH) 26. April 2001 (2001-04-26) Seite 2, Zeile 34 -Seite 3, Zeile 7 Seite 1, Zeile 16 -Seite 2, Zeile 1 Seite 5, Zeile 29 -Seite 6, Zeile 31 Beispiele 1,2 Beispiele 1,2,7,8,10-13 ---	1,2,4,6, 7,13,15
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199234 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D16, AN 1992-281403 XP002271323 & JP 04 193304 A (KISO KASEI SANGYO KK), 13. Juli 1992 (1992-07-13) Zusammenfassung ---	1,4, 6-10, 12-15

-/--

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12466

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 560 513 A (COENEN HUBERT ET AL) 24. Dezember 1985 (1985-12-24) Spalte 2, Zeile 1 - Zeile 57 Spalte 3, Zeile 33 - Spalte 4, Zeile 61 Beispiel 1	1-15
A	EP 0 786 513 A (SHIMADZU CORP) 30. Juli 1997 (1997-07-30) das ganze Dokument	1-15
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 05, 31. Mai 1999 (1999-05-31) & JP 11 033087 A (SHIMADZU CORP), 9. Februar 1999 (1999-02-09) Zusammenfassung	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 03/12466

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
FR 2505868	A	19-11-1982	FR	2505868 A1	19-11-1982
US 4749522	A	07-06-1988	AU	602326 B2	11-10-1990
			AU	6774187 A	19-05-1987
			CA	1270623 A1	26-06-1990
			DK	333887 A	29-06-1987
			EP	0243494 A1	04-11-1987
			ES	2002056 A6	01-07-1988
			FI	872868 A	29-06-1987
			HU	44281 A2	29-02-1988
			IL	80461 A	10-06-1990
			JP	63501851 T	28-07-1988
			NO	872687 A	26-06-1987
			NZ	218111 A	28-07-1988
			WO	8702697 A1	07-05-1987
			ZA	8608321 A	24-06-1987
PT 101590	B	30-04-1996	PT	101590 A ,B	30-04-1996
US 5855786	A	05-01-1999	DE	59503012 D1	03-09-1998
			WO	9611043 A1	18-04-1996
			EP	0785814 A1	30-07-1997
JP 61088853	A	07-05-1986	JP	6006028 B	26-01-1994
EP 0041723	A	16-12-1981	DE	3021653 A1	17-12-1981
			AT	15692 T	15-10-1985
			CA	1179546 A1	18-12-1984
			DE	3172314 D1	24-10-1985
			DK	252081 A ,B,	11-12-1981
			EP	0041723 A2	16-12-1981
			JP	1511608 C	09-08-1989
			JP	57026585 A	12-02-1982
			JP	63061918 B	30-11-1988
JP 7088303	A	04-04-1995	KEINE		
EP 0639551	A	22-02-1995	DE	4328008 A1	23-02-1995
			CA	2130377 A1	21-02-1995
			EP	0639551 A1	22-02-1995
WO 0128650	A	26-04-2001	FR	2799984 A1	27-04-2001
			AT	247510 T	15-09-2003
			AU	1031801 A	30-04-2001
			BR	0014625 A	04-06-2002
			CA	2388175 A1	26-04-2001
			CN	1390151 T	08-01-2003
			DE	60004693 D1	25-09-2003
			EP	1222009 A1	17-07-2002
			WO	0128650 A1	26-04-2001
			JP	2003512481 T	02-04-2003
JP 4193304	A	13-07-1992	JP	1902049 C	08-02-1995
			JP	6051085 B	06-07-1994
US 4560513	A	24-12-1985	DE	3229041 A1	09-02-1984
			AT	17915 T	15-02-1986
			CA	1211123 A1	09-09-1986

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Kennzeichen

PCT/EP 03/12466

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4560513	A		EP 0100485 A2	15-02-1984
			JP 59045834 A	14-03-1984
EP 0786513	A	30-07-1997	JP 3042830 B2	22-05-2000
			JP 9206044 A	12-08-1997
			CN 1156007 A ,B	06-08-1997
			DE 69603695 D1	16-09-1999
			DE 69603695 T2	23-12-1999
			EP 0786513 A2	30-07-1997
			KR 179317 B1	01-02-1999
			US 5704276 A	06-01-1998
			US 5869123 A	09-02-1999
JP 11033087	A	09-02-1999	KEINE	